

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
4. NOVEMBER 1954

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 919 769

KLASSE 12k GRUPPE 9

B 11628 IV b/12k

Dr. Rudolf Wendlandt, Langelsheim (Harz)
ist als Erfinder genannt worden

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt/M.

**Verfahren zur katalytischen Herstellung von Blausäure und
Wasserstoff aus Ammoniak-Kohlenwasserstoff-Gemischen**

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 26. Juni 1940 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

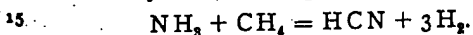
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 11. September 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 23. September 1954

Die katalytische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen, beispielsweise von Methan, mit Ammoniak zu Blausäure und Wasserstoff ist bekannt. Soweit diese Verfahren über die Bildung von Stickoxyd
5 laufen, sind sie dadurch nachteilig, daß der Wasserstoff zu Wasser verbrannt wird und somit auf die Gewinnung der wertvollen großen Wasserstoffmengen verzichtet werden muß, die Anwesenheit von Wasser zu Verlusten Veranlassung gibt und in
10 vielen Fällen bei der Weiterverarbeitung störend ist.

Das Verfahren befaßt sich mit der Herstellung von Blausäure und Wasserstoff aus Ammoniak-Kohlenwasserstoff-Gemischen unter Verwendung von Katalysatoren, z. B. gemäß der Gleichung



Hierfür sind zwar bereits zahlreiche Metalle und

deren Nitride, Oxyde und deren Metallegierungen und diese auch unter Zusatz von geeigneten Verbindungen weiterer Metalle vorgeschlagen worden, so daß praktisch ein bereits großer Teil des Periodischen Systems der Elemente als Katalysator-
20 substanz und bei Berücksichtigung der vielen Kombinationsmöglichkeiten unzählige Katalysatoren in Vorschlag gebracht worden sind. Gleichwohl hat das Verfahren keinen Eingang in die Technik gefunden. Dies lag zum Teil daran, daß die Umsätze unbefriedigend waren oder Ammoniakzersetzungen bzw. Kohlenwasserstoffzersetzungen unter Kohlenstoffabscheidung eintraten oder die Katalysatoren
25 nicht haltbar waren u. dgl. m., so daß die Ausbeuten unbefriedigend blieben.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß alle diese Schwierigkeiten sich meistern lassen, wenn

man metallische Katalysatoren verwendet, die außer Platin wenigstens noch Ruthenium und gegebenenfalls noch weitere Elemente der Platingruppe des Periodischen Systems der Elemente enthalten und in denen Ruthenium in einer Menge von mindestens 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die aktive Katalysatorsubstanz, vorhanden ist. Man kann z. B. Platin-Ruthenium für sich mit 5 oder 8% Ru benutzen, und zwar sowohl in Form von Metallflächen, wie Metallfolien, -rohren u. dgl., als auch als Metallgewebe. Auch die Verwendung von metallischen Katalysatoren, die überwiegend oder ganz aus Ruthenium bestehen, oder von Drei- oder Mehrstofflegierungen aus Pt, Ru und einem oder mehreren weiteren Metallen der Platingruppe ist möglich. Solche unter Verwendung von mindestens 5 Gewichtsprozent Ruthenium hergestellten Kontakte zeigen nicht nur hervorragende Umsätze zu Blausäure, sondern zeichnen sich insbesondere auch durch vorzügliche Haltbarkeit aus, im Gegensatz zu verschiedenen der bekannten Katalysatoren, wie z. B. Platin, Platin-Rhodium u. dgl., die zwar an sich über kürzere Zeiten brauchbare Umsätze ergeben, im Hinblick auf ihre Haltbarkeit, Dauerausbeuten bzw. Dauerausbeuten u. dgl. indessen viel zu wünschen übriglassen. Ebenso ist bei Platin-Ruthenium-Kontakten mit weniger als 5 Gewichtsprozent Ru überraschenderweise nicht nur die Dauerhaltbarkeit geringer, sondern es werden auch nicht dauernd gleichbleibend hohe Ausbeuten erzielt. Ein Vorteil der unter Verwendung von mindestens 5 Gewichtsprozent Ruthenium hergestellten Katalysatoren besteht weiterhin darin, daß sowohl die Ammoniakzersetzung als auch die Abscheidung von Kohlenstoff aus den Kohlenwasserstoffen sich in mäßigen Grenzen hält bzw. vollkommen unterbleibt. Es werden Dauerausbeuten an Blausäurestickstoff von 95% und darüber erreicht. Hierdurch wird die Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Katalysatoren für großtechnische Anlagen besonders unterstrichen.

Erfindungsgemäß eignen sich für die Blausäurebildung ausgezeichnet metallische Katalysatoren, die Ruthenium in einer Menge von 10 bis 20%, z. B. 12,5% Ru, in der aktiven Katalysatorsubstanz enthalten. Diese Kontakte werden vorteilhaft in Form von metallischen Rohren, Folien od. dgl. aus Katalysatormetall zur Anwendung gebracht, die von dem umzusetzenden Gasgemisch aufgeheizt werden. Die Beheizung erfolgt z. B. mittels Gas- oder Kohlenstaubfeuerung unter Vermeidung von Kohlenstoffabscheidung, wobei gegebenenfalls das Katalysatorrohr oder die Folie durch eine feuerfeste äußere Umkleidung bzw. ein feuerfestes Heizrohr vor der direkten Einwirkung der Flamme geschützt wird. Im Bedarfsfall ist auch elektrische Heizung anwendbar, wobei vorteilhafterweise das Katalysatorrohr oder die Folie bzw. das oder die Netze selbst zum elektrischen Heizelement gemacht werden können. Natürlich kann aber auch eine besondere elektrische Außenheizung benutzt werden.

Ein erfindungsgemäßer, unter Verwendung von Ruthenium hergestellter Katalysator besteht z. B.

aus einem Rohr aus Platin-Ruthenium-Folie mit einem Gehalt von 12,5% Ru. Die Haltbarkeit des Katalysatorrohres war hervorragend und übertraf in überraschendem Ausmaß die ohne Ruthenium hergestellten Katalysatoren. Der Rutheniumgehalt der Legierungen kann auch gesteigert werden, und es können an Stelle binärer Gemische bzw. Legierungen mit Ruthenium auch Mehrstofflegierungen von Ruthenium, Platin, Iridium, Rhodium, Palladium, Gold, Silber, Kupfer u. dgl. Verwendung finden. An Stelle eines Rohres kann auch eine Vielzahl parallel geschalteter oder hintereinandergeschalteter Rohre treten, die sämtlich durchströmt und/oder umspült oder abwechselnd durchströmt und umspült werden u. dgl. Kreisrunder Querschnitt kann durch andere, insbesondere längliche Querschnittsformen, z. B. ganz oder teilweise flachgedrückte Rohre, Taschen od. dgl., ersetzt werden. Ebenso lassen sich an Stelle oder gleichzeitig mit der Rohrform od. dgl. Katalysatoren anwenden, die den Querschnitt vollständig oder teilweise erfüllen, z. B. durch Lamellen, Sternform, Spiralen, Gewebe usw.

Eine weitere erfindungsgemäße Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, daß an Stelle einer Außenheizung dem Frischgasgemisch Sauerstoff, Luft od. dgl. in derart beschränkter Menge zugesetzt wird, daß auf 1 Mol Blausäure wenigstens 1 Mol Wasserstoff erhalten bleibt. Die Reaktion verläuft in diesem Falle nicht oder nur unwesentlich über die Bildung von Stickoxyd aus Ammoniak und Sauerstoff. Letzterer wirkt hier in erster Linie als Energieträger; reicht die durch partielle Verbrennung entwickelte Wärme nicht aus, so kann zusätzlich eine elektrische oder sonstige Außenheizung zur Deckung des Wärmebedarfs mit herangezogen werden. An Stelle einer partiellen Verbrennung des zu Blausäure umzusetzenden Kohlenwasserstoffs können auch andere brennbare Gase dem Ausgangsgemisch zugesetzt werden, deren Verbrennung wenigstens teilweise den Wärmebedarf der Reaktion deckt, z. B. Wasserstoff. Auch äußere Beheizung kann unter Zuhilfenahme erzeugten Wasserstoffs erfolgen.

Das Verfahren ist an ein bestimmtes Mischungsverhältnis nicht gebunden. Im allgemeinen enthält das zur Umsetzung gelangende Gasgemisch Ammoniak und Methan in einem solchen Mischungsverhältnis, daß auf 1 Teil Methan bzw. äquivalente Mengen anderer Kohlenwasserstoffe 0,9 bis 1,2 Teile Ammoniak, vorzugsweise 1 Teil Ammoniak, angewendet werden. Die Anwendung einer mehr oder weniger großen Ammoniakmenge im Verhältnis zur Methanmenge richtet sich danach, ob eine möglichst vollständige Methanausbeute oder möglichst hohe Ammoniakausbeute gewünscht wird. Wird Ammoniak im Überschuß angewandt, so bleibt der Überschuß im wesentlichen erhalten, da die Ammoniakzersetzung unter den Bedingungen des Verfahrens gering ist. Man kann selbst großen Ammoniaküberschuß von z. B. 30% anwenden und erzielt dann nahezu vollständige Methanausbeuten von 98% und darüber. Umgekehrt läßt sich auch

bei einer Mischungszusammensetzung von weniger als 1 Teil Ammoniak auf 1 Teil Methan eine Methanzerersetzung bzw. Abscheidung von Kohlenstoff vermeiden, bei gleichzeitig nahezu vollständigem Umsatz des Ammoniaks. An Stelle von Kohlenwasserstoff können auch gasförmige oder vergaste andere organische Kohlenstoffverbindungen, z. B. Dämpfe von Methylchlorid, Äthylalkohol usw., ganz oder teilweise Verwendung finden.

Die Erfindung bezieht sich auf alle Ausführungsformen, bei denen Ruthenium in Mengen von mehr als 5 Gewichtsprozent der aktiven Katalysatorsubstanz oder entsprechende Legierungen oder Verbindungen zur Umsetzung von Kohlenwasserstoff mit Ammoniak bei höheren Temperaturen unter Blausäurebildung benutzt werden.

Zur Erläuterung diene das nachfolgende Beispiel: In einem außen mit Gasbeheizung versehenen Heizrohr befand sich ein Rohr aus Platin-Ruthenium-Folie von 12 mm Durchmesser und 0,05 mm Wandstärke. Das Frischgas wurde durch Strömungsmesser so eingestellt, daß je 1 Teil Ammoniak 1 Teil Methan enthalten war; die optisch gemessene Temperatur der Folie betrug 1050° C. Nach Durchlaufen des Katalysatorrohres betrug die Ausbeute an Blausäurestickstoff 96%, bezogen auf umgesetztes Ammoniak. Die Leistung eines solchen Katalysatorrohres an hergestellter Blausäure betrug bei 90 cm beheizter Katalysatorstrecke 6 bis 8 kg HCN/Tag. Die Ammoniakzerersetzung bleibt unterhalb 4%, z. B. 3%, des eingeleiteten Ammoniaks. Der Dauerbetrieb läuft ohne Methanzerersetzung.

Die angegebenen Maße sind beispielsweise gebraucht. Gleich günstige Ergebnisse lassen sich nicht nur mit Rohren kleineren Durchmessers, sondern auch mit Rohren größeren Durchmessers und größerer Länge sowie einer Vielzahl parallel geschalteter Rohre erzielen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Herstellung von Blausäure und Wasserstoff aus Ammoniak-Kohlenwasserstoff-Gemischen, dadurch gekenn-

zeichnet, daß Ammoniak und Kohlenwasserstoff, z. B. Methan, enthaltende Gasgemische bei Temperaturen zwischen 950 und 1350° über/durch Katalysatorzonen geleitet werden, die außer Platin wenigstens noch Ruthenium und gegebenenfalls noch weitere Elemente der Platingruppe des Periodischen Systems der Elemente enthalten und in denen Ruthenium in einer Menge von mindestens 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die aktive Katalysators substanz vorhanden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatortemperaturen von 1000 bis 1150° C eingestellt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der metallische Katalysator Ruthenium in einer Menge von 10 bis 20% enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß den in Anspruch 1 genannten Metallen Elemente der ersten Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente zugefügt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontakte in Form von metallischen Rohren, Folien od. dgl. aus Katalysatormetall verwendet werden, die von dem Gasgemisch durchströmt bzw. umspült und auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff, Luft od. dgl. in derart beschränkter Menge dem Frischgas zugesetzt wird, daß auf 1 Mol Blausäure wenigstens 1 Mol Wasserstoff erhalten bleibt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Mol oder äquivalente Mengen anderer Kohlenwasserstoffe etwa 1 bis 1,2 Mol Ammoniak angewendet werden.

Angezogene Druckschriften:

USA.-Patentschrift Nr. 1 584 137;
französische Patentschrift Nr. 795 092;
deutsche Patentschrift Nr. 549 055.